

BASE MATERIAL WITH SKIN CONTAINING POLYANILINE AND METHOD FOR FORMING SKIN APPLIED TO SURFACE OF BASE MATERIAL**Patent number:** JP2003200532**Publication date:** 2003-07-15**Inventor:** TAKAGI TOMOKI; KUNO HITOSHI; FURUKAWA TAJI;
KASEBE OSAMU; FUKUDA HIROAKI**Applicant:** DENSO CORP**Classification:****- international:** B32B27/00; F28F1/32; F28F19/02**- european:****Application number:** JP20020180150 20020620**Priority number(s):****Also published as:**

EP1312634 (A1)



US2004202839 (A)

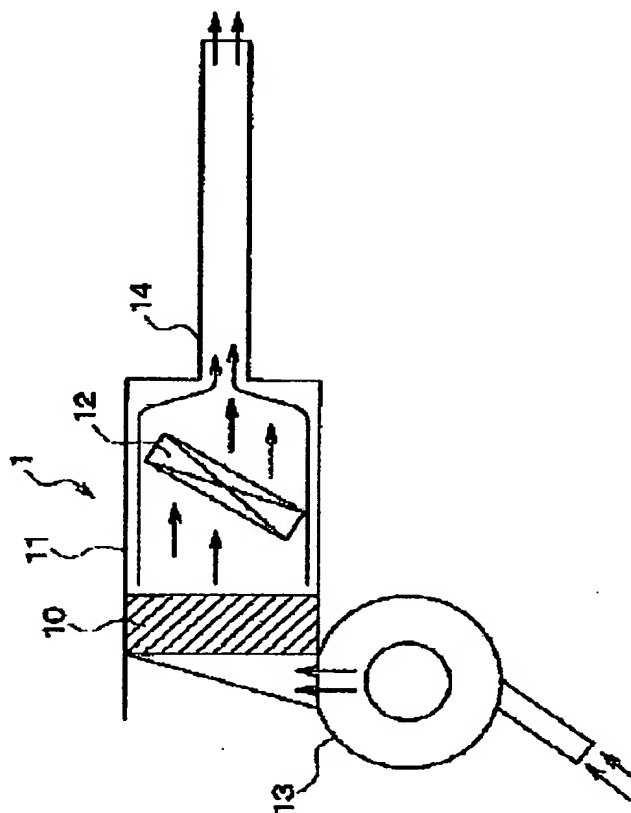


EP1312634 (B1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2003200532**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat exchanger with a polyaniline film as a skin which shows high water wettability while retaining deodorizing/sterilizing functions.

SOLUTION: In the heat exchanger 10 including a heat transfer face of a molded tube and a molded fin, a polyaniline film made of a polyaniline and/or its derivative is formed on the surface of the tube and fin. In addition, the polyaniline film contains at least one kind of imparted hydrophilic functional group selected from the group consisting of a primary amino group, a secondary amino group, a tertiary amino group, an ammonium group, a nitric acid group, a carboxyl group, a sulfonic acid group, a phosphoric acid group and a hydroxyl group.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-200532

(P2003-200532A)

(43) 公開日 平成15年7月15日 (2003.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード (参考)

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/00

A 4 F 1 0 0

F 2 8 F 1/32

F 2 8 F 1/32

H

19/02

5 0 1

19/02

5 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-180150(P2002-180150)

(22) 出願日 平成14年6月20日 (2002.6.20)

(31) 優先権主張番号 特願2001-339461(P2001-339461)

(32) 優先日 平成13年11月5日 (2001.11.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 高木 知己

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72) 発明者 久野 斉

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(74) 代理人 100100022

弁理士 伊藤 洋二 (外2名)

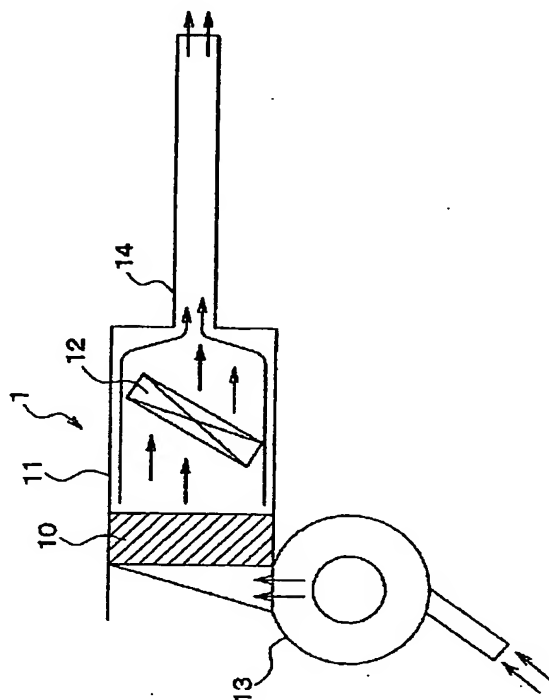
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアニリンを含む皮膜を表面に備える基材および基材の表面に形成された皮膜の成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜を皮膜として有する熱交換器を提供する。

【解決手段】 成形加工されたチューブおよびフィン等の伝熱面を含んでなる熱交換器10において、チューブおよびフィンの表面には、ポリアニリンおよび/またはその誘導体からなるポリアニリン膜が形成されており、このポリアニリン膜には、第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与されている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に皮膜を備える基材において、前記皮膜として、ポリアニリンおよび／またはその誘導体からなるポリアニリン膜が形成されており、

このポリアニリン膜には、第 1 アミノ基、第 2 アミノ基、第 3 アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与されていることを特徴とする基材。

【請求項 2】 表面に皮膜を備える基材において、前記皮膜として、ポリアニリンおよび／またはその誘導体からなるポリアニリン膜が形成されており、

このポリアニリン膜には、第 1 アミノ基、第 2 アミノ基、第 3 アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与されているバインダが含まれていることを特徴とする基材。

【請求項 3】 前記ポリアニリン膜には、このポリアニリン膜を不溶化させるための不溶化剤が含まれていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の基材。

【請求項 4】 前記不溶化剤はカルボジイミド基を含むものであることを特徴とする請求項 3 に記載の基材。

【請求項 5】 表面に皮膜を備える基材において、前記基材は成形加工された熱交換器の伝熱面であり、前記伝熱面の表面には、ポリアニリンおよび／またはその誘導体からなるポリアニリン膜が形成されており、このポリアニリン膜の接触角が 60° 以下となっていることを特徴とする基材。

【請求項 6】 前記接触角が 40° 以下となっていることを特徴とする請求項 5 に記載の基材。

【請求項 7】 前記熱交換器は、その内部を熱交換流体が循環する蒸発器であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の基材。

【請求項 8】 前記基材は成形加工された熱交換器の伝熱面であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一つに記載の基材。

【請求項 9】 前記伝熱面はアルミニウムを含有する金属からなることを特徴とする請求項 5 ないし 8 のいずれか一つに記載の基材。

【請求項 10】 前記ポリアニリンおよび／またはその誘導体は、ドーパントを有するものであることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか一つに記載の基材。

【請求項 11】 前記基材の表面と前記皮膜との間には、層間膜が介在していることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか一つに記載の基材。

【請求項 12】 前記層間膜は、前記基材の表面に対してリン酸亜鉛処理、リン酸チタン処理、クロメート処理、モリブデン酸系処理、塩化セレン系処理、およびシラン化合物処理のうち少なくとも 1 種類の処理を施すこ

とにより生成された膜であることを特徴とする請求項 11 に記載の基材。

【請求項 13】 基材の表面に形成された皮膜を成膜する方法において、第 1 アミノ基、第 2 アミノ基、第 3 アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与されたアニリンを重合することにより、ポリアニリンを形成し、

10 このポリアニリンを用いて前記基材の表面に前記皮膜を成膜することを特徴とする皮膜の成膜方法。

【請求項 14】 前記基材の表面に前記ポリアニリンを用いて前記皮膜を成膜した後、前記皮膜を加熱処理することを特徴とする請求項 13 に記載の皮膜の成膜方法。

【請求項 15】 基材の表面に形成された皮膜を成膜する方法において、

前記皮膜として、第 1 アミノ基、第 2 アミノ基、第 3 アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与されたポリアニリン膜を成膜した後、前記ポリアニリン膜を硬化または不溶化することを特徴とする皮膜の成膜方法。

【請求項 16】 基材の表面に形成された皮膜を成膜する方法において、第 1 アミノ基、第 2 アミノ基、第 3 アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与された添加物とポリアニリンとを混合した溶液を、前記基材の表面に塗布することにより前記皮膜を成膜することを特徴とする皮膜の成膜方法。

【請求項 17】 ポリアニリンを用いて基材の表面に皮膜としてのポリアニリン膜を成膜する工程と、この後、前記ポリアニリン膜を親水化する工程とを備えることを特徴とする皮膜の成膜方法。

【請求項 18】 前記ポリアニリン膜を親水化する方法が、オゾン暴露、プラズマ暴露、熱処理、紫外線照射、溶液浸漬から選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項 17 に記載の皮膜の成膜方法。

40 【請求項 19】 前記ポリアニリン膜を親水化する方法が、前記ポリアニリン膜が成膜された前記基材をプロトン酸水溶液に浸漬させるものであることを特徴とする請求項 17 に記載の皮膜の成膜方法。

【請求項 20】 前記基材を前記プロトン酸水溶液に浸漬させた後、前記基材を水洗いすることを特徴とする請求項 19 に記載の皮膜の成膜方法。

【請求項 21】 前記ポリアニリン膜を成膜する工程の前に、前記基材の表面に酸化防止皮膜を形成することを特徴とする請求項 17 ないし 20 のいずれか一つに記載の皮膜の成膜方法。

【請求項 2 2】 前記酸化防止皮膜が、前記基材の表面に対してリン酸亜鉛処理、リン酸チタン処理、クロメート処理、モリブデン酸系処理、塩化セレン系処理、およびシラン化合物処理のうち少なくとも 1 種類の処理を施すことにより生成された膜であることを特徴とする請求項 2 1 に記載の皮膜の成膜方法。

【請求項 2 3】 前記基材は、成形加工された伝熱面を有する熱交換器における前記伝熱面であることを特徴とする請求項 1 3 ないし 2 2 のいずれか一つに記載の皮膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、チューブおよびフィン等を有する熱交換器の伝熱面などの基材表面にポリアニリンを含む皮膜を形成したもの、および、この基材の表面に皮膜を成膜する方法に関し、例えば、カーエアコンやエアコン等の熱交換器のように、臭気物質の分解脱臭機能や有害微生物の殺菌機能を有する熱交換器等に適用される。

【0002】

【従来の技術】 一般に、熱交換器の皮膜には、においや汚れの成分となる物質に対して、付着を防止する皮膜材料が用いられている。しかし、熱交換器のチューブやフィン等の表面形状が複雑な金属基材には、官能基を有し極性の高い物質は付着しやすく、一度付着しだすと防止するのは難しい。よって、初期の状態から付着した物質を分解できる機能が必要である。

【0003】 例えば、従来の熱交換器に脱臭殺菌性能を付与したものとして、特開平 8-296992 号公報や特開平 12-24512 号公報に記載のように、熱交換器のアルミフィン表面に光触媒（二酸化チタンの膜）を塗布したものが提案されている。

【0004】 また、特に熱交換器には限定しないが、従来、皮膜（高分子膜）成分に殺菌剤としての銀類を添加して、付着した微生物を殺菌することにより、これらによる臭気の原因を防止しようというものがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来公報に記載のものにおいては、光触媒用のランプ（紫外線を照射するランプ等）の増設が必要であり、コスト増やランプの耐久性、特にカーエアコンの場合には振動に対する耐久性が問題である。さらに、送風機からのほこり等がランプに付着して照射強度が低下する恐れもある。

【0006】 また、上記従来公報では、二酸化チタンを光触媒としてアルミ表面へ成膜しているため、剥がれが生じやすく耐久性が低いといったことから、熱交換器の基本性能や生産性を維持することが困難である。特に、二酸化チタン等の無機物が温調機の風により飛散すると埃臭を招く恐れがある。

【0007】 そのため、二酸化チタンの代わりに、従来

通り高分子膜を成膜して、その高分子膜に殺菌剤（上記銀類等）等を添加することが考えられるが、殺菌剤の溶出などに伴い、能力や耐久性に問題が生じる。

【0008】 このようなことから、本発明者等は、活性酸素発生機能を有し、活性酸素によって脱臭や殺菌を行うことのできる高分子皮膜として、ポリアニリン膜（特開平 9-175801 号公報参照）に着目した。ポリアニリン膜は、通常の殺菌剤よりも多種の臭気物質に対して分解機能を有するスーパーオキシドを発生する能力が高い。

【0009】 しかしながら、熱交換器の皮膜としては親水性であることが必要であるが、一方でポリアニリン膜は元来、疎水性であり、それをそのまま皮膜として用いると、皮膜に付着する水滴の濡れ性が悪いものになる。そのため、送風によって水滴飛散などが発生し、熱交換器の基本性能を維持することができない。例えば、上記の水滴飛散が発生すると、使用者側へ水蒸気の混じった風が送られる等の不具合が生じる。

【0010】 そこで、本発明は上記問題に鑑み、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜を皮膜として有する基材およびそのような皮膜を基材の表面に成膜する成膜方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、請求項 1 に記載の発明では、表面に皮膜を備える基材において、当該皮膜として、ポリアニリンおよび／またはその誘導体からなるポリアニリン膜が形成されており、このポリアニリン膜には、第 1 アミノ基、第 2 アミノ基、第 3 アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与されていることを特徴とする。

【0012】 それによれば、ポリアニリン膜に、上記の親水性官能基が付与されることによって、ポリアニリン膜の水濡れ性を向上させることができる。よって、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜を皮膜として有する基材を提供することができる。

【0013】 また、請求項 2 に記載の発明では、皮膜を備える基材において、当該皮膜として、ポリアニリンおよび／またはその誘導体からなるポリアニリン膜が形成されており、このポリアニリン膜には、第 1 アミノ基、第 2 アミノ基、第 3 アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与されているバインダが含まれていることを特徴とする。

【0014】 本発明のように、ポリアニリン膜に付与される親水性官能基は、ポリアニリン膜中に介在するバインダ中の含有物として付与されていても良い。このとき、バインダそのものが親水性官能基を有した化合物で

10

20

30

40

50

も良いし、バインダ化合物中に親水性官能基を有する化合物を混合させても良い。

【0015】このように、バインダを介してポリアニリン膜に、親水性官能基が付与されることによって、請求項1に記載の発明と同様、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜を皮膜として有する基材を提供することができる。

【0016】ここで、請求項3に記載の発明のように、ポリアニリン膜には、このポリアニリン膜を不溶化させるための不溶化剤が含まれていることが好ましい。そのような不溶化剤としてはカルボジイミド基を含むものを採用することができる。

【0017】これは、ポリアニリン膜に親水官能性基が付与されて、ポリアニリン膜自体が水に溶けやすい性質のものとなる場合があり、そのような場合不溶化剤を含有させれば、不溶化されたポリアニリン膜にすることができるためである。

【0018】また、請求項5に記載の発明では、表面に皮膜を備える基材において、この基材は成形加工された熱交換器の伝熱面であり、伝熱面の表面には、ポリアニリンおよび/またはその誘導体からなるポリアニリン膜が形成されており、このポリアニリン膜の接触角が60°以下となっていることを特徴とする。

【0019】本発明は基材として熱交換器の伝熱面を用いて検証した結果に基づくものである。それによれば、ポリアニリン膜の接触角を60°以下とすることで、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜を皮膜として有する基材としての熱交換器を提供することができる。

【0020】ここで、請求項6に記載の発明のように、上記の接触角は40°以下となっていればより好ましい。また、請求項7に記載の発明のように、熱交換器として、その内部を熱交換流体が循環する蒸発器を用いれば有効である。

【0021】また、上記請求項1～請求項4に記載の基材としては、請求項8に記載の発明のように、成形加工された熱交換器の伝熱面とすることができる。

【0022】そして、このような伝熱面としては、請求項9に記載の発明のように、アルミニウムを含有する金属からなるものにできる。

【0023】また、請求項10に記載の発明では、ポリアニリンおよび/またはその誘導体はドーパントを有するものであることを特徴とする。それによれば、ポリアニリン膜を構成するポリアニリンやポリアニリン誘導体が陰イオンが付与されたドーパ型のものとなり、親水性や活性酸素発生能力をより高いものにでき、好ましい。

【0024】また、請求項11に記載の発明のように、基材の表面と皮膜との間には、層間膜が介在しているものであっても良い。このような層間膜としては、請求項12に記載の発明のように、基材の表面に対してリン酸

亜鉛処理、リン酸チタン処理、クロメート処理、モリブデン酸系処理、塩化セレン系処理、およびシラン化合物処理のうち少なくとも1種類の処理を施すことにより生成された膜を採用することができる。

【0025】上記処理により生成された層間膜は、その表面粗さを粗くすることができるので、その上に形成されるポリアニリン膜の密着性を向上させることができ、好ましい。

【0026】また、請求項13に記載の発明では、基材の表面に形成された皮膜を成膜する方法において、第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与されたアニリンを重合することにより、ポリアニリンを形成し、このポリアニリンを用いて基材の表面に皮膜を成膜することを特徴とする。

【0027】それによれば、親水性官能基が付与されたポリアニリンおよび/またはその誘導体からなる皮膜を成膜することができ、成膜された皮膜の水濡れ性を向上させることができる。よって、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良い皮膜を基材の表面に成膜することのできる皮膜の成膜方法を提供することができる。

【0028】また、請求項14に記載の発明では、請求項13に記載の成膜方法において、基材の表面にポリアニリンを用いて皮膜を成膜した後、皮膜を加熱処理することを特徴とする。

【0029】それによれば、成膜されたポリアニリン膜である皮膜を加熱処理することにより、皮膜のポリアニリンの架橋が促進されと考えられ、実際に、より強固で耐久性の向上した膜を実現することができる。

【0030】また、請求項15に記載の発明では、基材の表面に形成された皮膜を成膜する方法において、皮膜として、第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与されたポリアニリン膜を成膜した後、ポリアニリン膜を硬化または不溶化することを特徴とする。

【0031】本製造方法では、親水性官能基が付与されたアニリンを重合することにより、ポリアニリン膜を形成しても良いし、親水性官能基が付与されていないポリアニリン膜に親水性官能基を付与しても良い。

【0032】いずれにせよ、親水性官能基が付与されたポリアニリン膜を成膜した後、ポリアニリン膜を硬化または不溶化することにより、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良く、且つ、より強固で耐久性の向上した皮膜を基材の表面に成膜することのできる皮膜の成膜方法を提供することができる。

【0033】また、請求項16に記載の発明では、基材

の表面に形成された皮膜を成膜する方法において、第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基が付与された添加物とポリアニリンとを混合した溶液を、基材の表面に塗布することにより皮膜を成膜することを特徴とする。

【0034】上記親水性官能基が付与された添加物とポリアニリンとを混合した溶液を、基材の表面に塗布することにより、ポリアニリン膜への親水性官能基の付与を容易に行うことができ、成膜されたポリアニリン膜の水濡れ性を向上させることができる。よって、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良い皮膜を基材の表面に成膜することのできる皮膜の成膜方法を提供することができる。

【0035】また、請求項17に記載の発明では、ポリアニリンを用いて基材の表面に皮膜としてのポリアニリン膜を成膜する工程と、この後、ポリアニリン膜を親水化する工程とを備えることを特徴とする。

【0036】それによれば、成膜された皮膜としてのポリアニリン膜が親水性を持つものになる。よって、本発明によれば、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良い皮膜を基材の表面に成膜することのできる皮膜の成膜方法を提供することができる。

【0037】また、請求項18に記載の発明では、請求項17に記載の成膜方法において、ポリアニリン膜を親水化する方法が、オゾン暴露、プラズマ暴露、熱処理、紫外線照射、溶液浸漬から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする。

【0038】また、請求項19に記載の発明では、請求項17に記載の成膜方法において、ポリアニリン膜を親水化する方法が、ポリアニリン膜が成膜された基材をプロトン酸水溶液に浸漬させるものであることを特徴とする。

【0039】これら請求項18または19に記載の発明によれば、ポリアニリン膜の親水化を適切に行うことができる。

【0040】また、請求項20に記載の発明では、請求項19に記載の成膜方法において、基材をプロトン酸水溶液に浸漬させた後、この基材を水洗いすることを特徴とする。

【0041】プロトン酸（硝酸、硫酸、塩酸等）は強酸であるため、親水化処理後に残存すると基材を腐食させやすいが、水洗いしてプロトン酸を除去することで、基材の腐食を防止することができる。

【0042】また、請求項21に記載の発明では、ポリアニリン膜を成膜する工程の前に、基材の表面に酸化防止皮膜を形成することを特徴とする。

【0043】それによれば、ポリアニリン膜にピンホールが存在しても基材の表面は露出しないため、ピンホー

ルの制御が困難であるような場合に、その後の親水化処理によって基材が腐食するといった問題を防止することができる。

【0044】また、請求項22に記載の発明では、請求項21に記載の酸化防止皮膜が、基材の表面に対してリン酸亜鉛処理、リン酸チタン処理、クロメート処理、モリブデン酸系処理、塩化セレン系処理、およびシラン化合物処理のうち少なくとも1種類の処理を施すことにより生成された膜であることを特徴とする。それにより、請求項12の発明と同様にポリアニリン膜の密着性向上の効果が得られる。

【0045】また、請求項23に記載の発明では、請求項13～請求項22のいずれか一つに記載の成膜方法において、金属基材として、成形加工された伝熱面を有する熱交換器における伝熱面を用いることを特徴としている。

【0046】それによれば、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜が成膜された熱交換器を得ることのできるポリアニリン膜の成膜方法を提供することができる。

【0047】なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示す一例である。

【0048】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図に示す実施形態について説明する。図1は本発明の実施形態に係る熱交換器10を有する温調装置1であり、この温調装置1はカーエアコン等に適用されるものである。

【0049】温調装置1は、ケース11と、その中に設けられた熱交換器10と、ヒータ12と、空気吸入装置13と、空気吹き出し口14とからなる。また、熱交換器10は、アルミ材を成形加工してなるチューブとフィンとがろう付けされたものであり、例えばコルゲートフィンタイプの熱交換器である。この熱交換器10はチューブ内をフロンなどの熱交換流体が循環する蒸発器として構成されている。

【0050】空気吸入装置13からケース11内へ導入された空気は、熱交換器10にて冷却され、ヒータ12にて温められるようになっている。そして、温風と冷風とが適宜ミックスされて空気吹き出し口14から吹き出され、例えば車室内へ送られるようになっている。

【0051】ここで、熱交換器10のチューブおよびフィンが基材としての伝熱面であり、この伝熱面の表面には、ポリアニリン、またはポリアニリン誘導体、またはポリアニリンとポリアニリン誘導体と混合物からなるポリアニリン膜が形成されており、このポリアニリン膜には、親水性官能基が付与されている。なお、熱交換器10において、チューブおよびフィン以外にも伝熱面が存在すれば、上記ポリアニリン膜を形成して良い。

【0052】親水性官能基は、第1アミノ基、第2アミ

10

20

30

40

50

ノ基、第3アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群（以下、親水性官能基群という）から選ばれた少なくとも一種類である。

【0053】これらの親水性官能基は、ポリアニリン膜を構成するポリアニリンやポリアニリン誘導体に化学的に結合したものでも良いし、ポリアニリン膜中に混合されるバインダ中の含有物として膜中に存在していても良い。

【0054】バインダは、ポリアニリン膜内においてポリアニリンやその誘導体の間に介在するものであり、このバインダ自体が親水性官能基を有する化合物であっても良いし、バインダ中に親水性官能基を有する化合物が

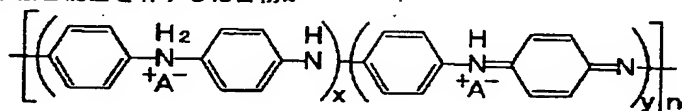
混合されていても良い。

【0055】例えば、バインダとしては、上記のアミノ基を有するポリアクリルアミド等を用いることができる。また、親水性官能基を有する化合物としては、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、カルボン酸、p-スチレンスルホン酸等を用いることができる。

【0056】また、ポリアニリンやポリアニリン誘導体としては、限定するものではないが、次の化学式1に示すドーブ型のもや化学式2に示す非ドーブ型のもを用いることができる。

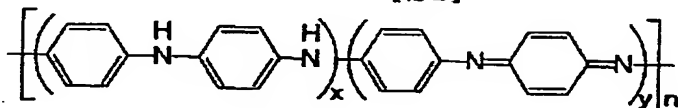
【0057】

【化1】



【0058】

【化2】



【0059】ここで、上記化学式1および化学式2において、Aは陰イオンを表し、nは2以上5000以下の範囲の整数を表し、xとyは、 $x+y=1$ および $0 \leq y \leq 0.5$ を同時に満たす数である。

【0060】ドーブ型は、ポリアニリンやポリアニリン誘導体に静電相互作用にて付着したドーバント（上記化学式1、2中の陰イオンA）を有するものであり、通常、非ドーブ型よりも、活性酸素の発生能力や親水性に優れる。

【0061】このようなポリアニリン膜が皮膜として形成された熱交換器10では、温調装置1が作動すると、水蒸気を含んだ空気が熱交換器10を通過する。この際、熱交換器10と空気とが接触すると空気の露点の下がり、空気中の水蒸気が水滴となって、熱交換器10のチューブやフィンの表面（ポリアニリン膜の表面）に凝縮水として付着する。

【0062】この凝縮水とポリアニリン膜とが接触すると、ポリアニリンが凝縮水中の溶存酸素を還元し、活性酸素であるスーパーオキシドアニオンラジカルとなる。そして、この活性酸素が凝縮水中の臭気物質や微生物、細菌などの物質を分解する。その結果、熱交換器10を通過した空気は、脱臭・殺菌されたものとなり、クリーンな空気が車室内へ送られる。

【0063】また、本実施形態によれば、ポリアニリン膜に親水性官能基が付与され、ポリアニリン膜が親水化されることによって、ポリアニリン膜の水濡れ性を向上させている。そのため、熱交換器10を通過する風によって水滴飛散が発生するのが抑制される。このようにし

て、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜を皮膜として有する熱交換器10を提供することができる。

【0064】本実施形態の熱交換器10におけるポリアニリン膜の成膜方法について述べる。上記親水性官能基群から選ばれた親水性官能基を有するアニリンを用意し、これを重合反応させて、親水性官能基を有するポリアニリンを得る。このポリアニリンを溶剤に溶かしたものを、ろう付けされてできあがった熱交換器10のチューブやフィンに塗布し、乾燥させる（第1の成膜方法）。

【0065】これにより、本実施形態の皮膜としてのポリアニリン膜が形成される。それによれば、親水性官能基が付与されたポリアニリンおよび/またはその誘導体からなるポリアニリン膜を成膜することができるため、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜を成膜することができる。

【0066】ここで、上記第1の成膜方法においては、チューブおよびフィン（金属基材）の表面にポリアニリン膜を成膜した後、ポリアニリン膜を加熱処理（例えば200℃以上）することが好ましい。それにより、ポリアニリン膜が硬化、不溶化し、加熱処理しない場合に比べて、より強固で耐久性の向上した膜を実現することができる。

【0067】また、本実施形態のポリアニリン膜は、上記親水性官能基群から選ばれた親水性官能基が付与された添加物とポリアニリンとを混合した溶液を、チューブおよびフィンの表面に塗布し、乾燥させることにより

成膜することができる（第2の成膜方法）。もちろん、この場合にも、成膜されたポリアニリン膜を加熱処理等により、硬化、不溶化しても良い。

【0068】添加物としては、上述したようなアミノ基を有するポリアクリルアミド等のバインダや、親水性官能基を有する化合物（p-スチレンスルホン酸等）や、親水性官能基を有する化合物が混合されたバインダを用いることができる。

【0069】それによれば、上記添加物とポリアニリンとを混合した溶液を金属基材の表面に塗布することにより、ポリアニリン膜への親水性官能基の付与を容易に行うことができるため、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜を成膜することができる。

【0070】また、上記第1および第2の成膜方法では、ポリアニリン膜の成膜と同時に親水性官能基の付与すなわちポリアニリン膜の親水化を行っていたが、ポリアニリンを用いて金属基材の表面にポリアニリン膜を成膜する工程の後に、ポリアニリン膜を親水化する工程を行う方法（第3の成膜方法）であっても良い。

【0071】ポリアニリン膜を親水化する方法としては、オゾン暴露、プラズマ暴露、熱処理、紫外線照射、溶液浸漬から選ばれる少なくとも一種類を採用することができる。また、ポリアニリン膜が成膜されたチューブおよびフィンをプロトン酸水溶液に浸漬させることによっても、親水化は行える。

【0072】この第3の成膜方法によっても、成膜されたポリアニリン膜が親水性を持つものになるため、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜を成膜することができる。

【0073】ここで、親水化の方法が、上記のプロトン酸水溶液に浸漬させる方法である場合、プロトン酸水溶液への浸漬を行った後、チューブおよびフィンを水洗いすることが好ましい。さらに、この水洗い後の乾燥方法は100℃以下の熱風で行うことが好ましい。

【0074】また、上記第3の製造方法では、ポリアニリン膜を親水化する工程の前に、乾燥炉中で100℃以上でポリアニリン膜を乾燥し、成膜されたポリアニリン膜を十分に乾燥させることが好ましい。

【0075】さらに、ポリアニリン膜を親水化する工程の前に、チューブおよびフィンの表面におけるポリアニリン膜の被覆状態を顕微鏡観察等により評価し、ポリアニリン膜が金属基材の表面の全てを覆っているか否かを判断し、ピンホールの発生があるものは除くことが好ましい。ポリアニリン膜にピンホールが存在し、下地のアルミ表面が露出していると、その後の親水化処理でアルミが腐食する等の不具合が発生する恐れがあるためである。

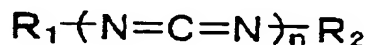
【0076】また、上記のピンホールの制御が困難であるような場合には、ポリアニリン膜を成膜する工程の前に、チューブやフィンの表面にクロメート（クロムメッ

キ）等の酸化防止皮膜を形成し、その上にポリアニリン膜を形成することが好ましい。

【0077】また、本実施形態においてポリアニリン膜には、このポリアニリン膜を不溶化させるための不溶化剤が含まれていることが好ましい。そのような不溶化剤としてはカルボジイミド基を含むものを採用することができる。カルボジイミド基を含む化合物の一般的な化学構造式を次の化学式3に示す。

【0078】

【化3】



【0079】ここで、化学式3中、R1、R2は炭化水素基である。

【0080】これは、ポリアニリン膜に親水官能性基が付与されて、ポリアニリン膜自体が水に溶けやすい性質のものとなる場合があり、そのような場合不溶化剤を含有させれば、不溶化されたポリアニリン膜にすることができるためである。

【0081】上記カルボジイミド基を含む不溶化剤の場合、カルボジイミド基中の二重結合がポリアニリン末端と反応して、ポリアニリンが架橋してさらに分子量が大きくなり、不溶化すると考えられる。

【0082】また、本実施形態では、上記チューブやフィンといった基材の表面とポリアニリン膜との間には、層間膜が介在しているものであっても良い。このような層間膜としては、基材の表面すなわち本例ではアルミ表面に対してリン酸亜鉛処理、リン酸チタン処理、クロメート処理、モリブデン酸系処理、塩化セレン系処理、およびシラン化合物処理のうち少なくとも1種類の処理を施すことにより生成された膜を採用することができる。

【0083】上記処理により生成された層間膜は、その表面粗さを粗くすることができるので、その上に形成されるポリアニリン膜の密着性を向上させることができ、好ましい。

【0084】次に、本発明を以下に示す各実施例を参照してより具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0085】

【実施例】（実施例1）本例は上記第3の成膜方法（ポリアニリン膜の成膜後に親水化する）を適用した具体例を示すものである。まず、アルミ材を、チューブやフィン等の熱交換器10の部品に成形加工し、これらを600℃以上の温度にてろう付けしてろう付け部材を得た。

【0086】次に、ろう付け部材を洗浄する。洗浄処理は、ろう付け部材の表面をアルカリ洗浄することで行った。洗浄に用いるアルカリ溶液は、15重量%のNa2SiO3と、59重量%のノニオン界面活性剤と、1重量%のカチオン界面活性剤とを含有する溶液を、さらに水で希釈した4%希釈液であった。次に、ろう付け部材

10

20

30

40

50

を流水にて水洗し、液きり、乾燥を行った。

【0087】次に、ポリアニリン膜の成膜を行った。成膜に用いる溶剤の一例としては、1-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略す）を用い、これに可溶性ポリアニリンを常温で限界量になるまで溶解させた。この溶液中に上記ろう付け部材を浸漬させた後、液きり、乾燥を実施した。

【0088】乾燥は、乾燥炉中で行い、乾燥温度140℃、乾燥時間15分で行った。成膜されたポリアニリン膜の乾燥状態が不十分であると、以降の親水化する工程において膜剥がれを生じる恐れがある。すると、硝酸によってチューブとフィンが腐食する恐れがある。本例では、上記乾燥条件にて乾燥状態が十分であった。

【0089】次に、ろう付け部材（チューブおよびフィン）の表面におけるポリアニリン膜に未成膜部分（ピンホール）が無いかなかを評価した。ピンホール検知方法としては、決められた測定ポイントを光学顕微鏡にて観察し、画像を電子データとして取り込み、画像処理ソフトで2値化（白：アルミおよびピンホール、黒：ポリアニリン）した後に白部分を検知させることにより短時間で容易にピンホールを発見することができた。

【0090】そして、ピンホールのあるものは除き、ピンホールの無いものについて親水化処理を進めた。ポリアニリン膜が成膜されたろう付け部材（熱交換器）を10%硝酸水溶液に1分間浸漬し、純水で数秒間水洗いした後、窒素フローにて乾燥させた。硝酸水溶液への浸漬時間はアルミ基材（チューブとフィン）への影響を考えて1分以内に抑えた。なお、浸漬時間は、ポリアニリン膜の膜厚に応じて調整し、厚いときには浸漬時間を長くし、薄いときには短くするのがよい。

【0091】純水で水洗いする理由は、浸漬により付着した酸が乾燥後に表面に残り、乾燥時に濃縮され、熱交換器（ろう付け部材）のポリアニリン膜およびアルミ基材を侵食するのを防ぐためである。

【0092】また、浸漬後の乾燥方法は、上記窒素フローではなく高温下にて乾燥させても良いが、ドーピングされた硝酸イオンの熱による消失が考えられるために、なるべく低温・短時間で行うのがよい。硝酸水溶液への浸漬は、ポリアニリンを親水化するとともに、硝酸イオンをドーパントとしたドーピング型のポリアニリンとして活性酸素の発生能力を向上させるものである。

【0093】なお、このような水溶液は硝酸水溶液に限ったものではなく、硫酸や塩酸、クロム酸等でも良い。特に硫酸は熱による蒸発を避けるという意味では良いドーパントである。しかし、これらプロトン酸類は強酸であるため、親水化処理後に残存するとアルミ基材を腐食させやすいので注意を要する。そこで、本例では、水洗いしてプロトン酸を除去することで、当該腐食を防止している。

【0094】このようにして親水化処理（硝酸水溶液へ

の浸漬、水洗、乾燥）を行って得られた本例のろう付け部材について調べた。その結果、まず、ポリアニリンの色の変化（紫から黄緑へ変化した）が見られた。色の変化は、硝酸基のドーピングによる変化と考えられる。なお、塩酸や硫酸イオンのドーピングでも、ポリアニリンの色変化は同様に確認され、ドーピング型となっていることが確認できた。

【0095】また、図2に示すように、ポリアニリン膜上における水の接触角の低下も見られた。図2では、親水化処理を行わないポリアニリン膜（比較例）と親水化処理を行った本例のポリアニリン膜（10%硝酸に1分浸漬）とで、それぞれ接触角計（協和界面科学社製）にて測定した接触角を示す図である。比較例の80°から本例では55°～60°となり、20°程度の水濡れ性の向上が実現できた。

【0096】本例のろう付け部材を熱交換器として、上記図1に示したように温調装置1に装着し、このカーエアコンとして使用したところ、親水化処理を行わない熱交換器（比較例）よりも水滴飛散を大幅に抑制することができた。

【0097】また、本例の熱交換器を設けた温調装置は、良好な温度調整を行いながら、そのときに発生する水分を飛散させることなく、周辺環境の汚れ、臭い、有害微生物の原因となる有機物などの浄化、分解、無臭化、殺菌を行うことができる。このため、周辺環境をクリーンな状態に保持することができる。

【0098】（実施例2）本例も上記実施例1と同様、上記第3の成膜方法を適用した具体例を示すものであるが、親水化工程で用いる酸溶液の種類が異なる。上記実施例1と同様に、ろう付け部材の洗浄、ポリアニリン膜の成膜、ピンホールの検知までを行った。

【0099】次に、ポリアニリン膜が成膜されたろう付け部材（熱交換器）を10%p-スチレンスルホン酸水溶液に浸漬することにより親水化処理（スルホン酸基の付与）を行った。

【0100】図3には、ろう付け部材を10%p-スチレンスルホン酸水溶液に2日～3日間浸漬させた後の上記接触角の変化（図中、10%溶液浸漬時間（日）の期間の白丸プロット）が示されており、浸漬前の80°から20°以下に大幅に低下し、水濡れ性の向上が実現できた。

【0101】また、図3には、ろう付け部材を10%p-スチレンスルホン酸水溶液に3日間浸漬させて親水化させた後に、これを純水中に浸漬（水浸漬、図中、実線のグラフ線に沿った黒丸プロット）および大気中に放置（大気放置、図中、破線のグラフ線に沿った黒丸プロット）し、接触角の変化を調べた結果も示してある。長期間水に浸漬させておいても接触角40°以下を維持することができた。つまり、長期間、良好な水濡れ性を確保できている。

【0102】本例のろう付け部材を熱交換器として、上記実施例1と同様に、カーエアコンとして使用したところ、水滴飛散は確認されなかった。また、本例の熱交換器を設けた温調装置は、良好な温度調整を行いながら、そのときに発生する水分を飛散させることなく、周辺環境の汚れ、臭い、有害微生物の原因となる有機物などの浄化、分解、無臭化、殺菌を行うことができる。このため、周辺環境をクリーンな状態に保持することができる。

【0103】なお、本例のようにp-スチレンスルホン酸を用いて親水化する場合、更なる変形例として、p-スチレンスルホン酸を添加物として用いることで上記第2の製造方法（親水性官能基が付与された添加物とポリアニリンとを混合した溶液を用いる）を適用することもできる。

【0104】つまり、p-スチレンスルホン酸をNMPに溶解させた中に、ポリアニリンを混合した溶液を作製し、この溶液に上記ろう付け部材を浸漬し、液きり、乾燥を実施することで、同様の水濡れ性の向上を実現したポリアニリン膜を成膜することもできる。

【0105】このとき、乾燥条件は、ひび割れが考えられるため40℃～80℃で行った。乾燥時間は乾燥温度に応じて異なるが、乾燥時間が早すぎると、以降の工程で膜剥がれを生じる恐れがあり、乾燥状態は十分であることを確認する必要がある。

【0106】（実施例3）本例も上記実施例1と同様、上記第3の成膜方法を適用した具体例を示すものであるが、親水化工程で用いる方法が溶液浸漬ではなくオゾン暴露を用いたことが異なる。上記実施例1と同様に、ろう付け部材の洗浄、ポリアニリン膜の成膜、ピンホール30の検知までを行った。

【0107】次に、ポリアニリン膜が成膜されたろう付け部材（熱交換器）を、オゾナイザ（朝日理化硝子製）につないだ個室に入れ、1時間から5時間、100mg/hでオゾンを流した。流し初めから5分ほどでピーカー内オゾン濃度は一定になり、約150ppmであった（ガステック検知管（18M、18L）（商品名）での測定）。

【0108】このようなオゾン暴露による親水化処理を行った熱交換器の一部について上記接触角を測定した。その結果を図4に示す。上記オゾン処理を行った熱交換器表面のポリアニリン膜の接触角は、オゾン処理時間とともに低下し、5時間処理した直後は接触角が2～3°となり、水滴を垂らすと膜全体に水が広がる状態までになった。

【0109】このオゾン処理されたポリアニリン膜の表面結合状態を、XPS（X線光電子分光法）、FT-IR（フーリエ変換赤外分光法）で確認したところ。C=O、N-O、OHといった含有酸素基（親水性官能基）が確認された。これらの官能基が、ポリアニリン膜の水

濡れ性の向上（接触角の低下）を実現し、カーエアコン用熱交換器の水滴飛散防止機能を実現する要因となっている。

【0110】また、本例の親水化されたポリアニリン膜を有する熱交換器の一部を、5mm角の切片として切り取り、この切片を水0.5ml（ミリリットル）に5時間浸漬させた。それによってできた溶液中の過酸化水素濃度を測定したところ、スーパーオキシド（活性酸素）の発生が確認できた。

【0111】本例のろう付け部材を熱交換器として、上記実施例1と同様に、カーエアコンとして使用したところ、水滴飛散は確認されなかった。また、本例の熱交換器を設けた温調装置は、良好な温度調整を行いながら、そのときに発生する水分を飛散させることなく、周辺環境の汚れ、臭い、有害微生物の原因となる有機物などの浄化、分解、無臭化、殺菌を行うことができる。このため、周辺環境をクリーンな状態に保持することができる。

【0112】（実施例4）本例は上記第1の成膜方法（親水性官能基を有するアニリンを重合させてポリアニリン膜を成膜する）を適用した具体例を示すものである。上記実施例1と同様に、ろう付け部材の洗浄までを行った。

【0113】スルホン酸基もしくは水酸基が結合したアニリン（アニリンスルホン酸）20gと1M塩酸300mlとを混合し、氷塩浴上で攪拌する。一方、過硫酸アンモニウムを12g/50mlの割合で1M塩酸に加えて溶解させ、氷塩浴上で十分に冷却する。

【0114】上記2種の液を混合して、冷却しながら約2時間攪拌することにより沈殿物（重合したポリアニリン）を得た。この沈殿物を、NMPに常温で限界量になるまで溶解させた。そして、この溶液中に、上記ろう付け部材を浸漬させた後、液きり、乾燥を実施した。こうして、親水性官能基が付与されたポリアニリン膜が成膜されたろう付け部材（熱交換器）ができあがる。

【0115】この熱交換器の一部について上記接触角を測定した。その結果を図5に示す。本例の熱交換器表面のポリアニリン膜（アニリンスルホン酸）の接触角は、比較例のポリアニリン膜の接触角80°から20°以下と大幅に低下し、水滴を垂らすと膜全体に水が広がる状態までになった。

【0116】また、上記実施例3と同様にして、本例のポリアニリン膜を有する熱交換器の5mm角の切片を水0.5mlに5時間浸漬させた溶液中の過酸化水素濃度を測定したところ、スーパーオキシドの発生が確認できた。

【0117】本例のろう付け部材を熱交換器として、上記実施例1と同様に、カーエアコンとして使用したところ、水滴飛散は確認されなかった。また、本例の熱交換器を設けた温調装置は、良好な温度調整を行いながら、

そのときに発生する水分を飛散させることなく、周辺環境の汚れ、臭い、有害微生物の原因となる有機物などの浄化、分解、無臭化、殺菌を行うことができる。このため、周辺環境をクリーンな状態に保持することができる。

【0118】（実施例5）本例は、上記実施例4と同様、上記第1の成膜方法を適用した具体例を示すものであるが、ポリアニリン膜を成膜した後、より強固で耐久性の向上した膜を実現すべく加熱処理したところが異なる。

【0119】上記実施例1と同様に、ろう付け部材の洗浄までを行った。一方、スルホン酸基もしくは水酸基等の親水性官能基を有するアニリンを重合することにより作られた水分散性ポリアニリン（ORMECON P9004W（商品名））を純水に常温で限界量になるまで溶解させた。

【0120】そして、この溶液中に、上記ろう付け部材を浸漬させた後、液きり、乾燥を実施した。こうして、親水性官能基が付与されたポリアニリン膜が成膜され、ろう付け部材（熱交換器）ができあがる。次に、できあ

がった熱交換器を、140℃、200℃、250℃、300℃の炉にそれぞれ放置し、各温度で加熱処理を行った。放置時間は15分間と60分間とした。

【0121】各処理温度にて加熱処理された熱交換器の一部を5mm×10mmの切片として切り取り、この切片を0.5mlの純水に浸漬させ、24時間浸漬させた後の純水の吸光度を測定した。処理温度毎の吸光度を比較した結果を図6に示す。上記の処理温度のうち高い温度であるほど、吸光度のピークが低く、ポリアニリンの溶出が少ないことがわかる。

【0122】また、図7には、加熱処理の処理温度と上記接触角との関係を、放置時間（15分間：黒丸プロット、60分間：黒三角プロット）の違いも比べて示した。図7からわかるように、接触角の変化は、処理温度が200℃～250℃の間で上昇している。それでも、疎水性であるポリアニリン膜（上記図2等の比較例）と比較して、大きく接触角を低減できた（80°から約40°へ）。

【0123】このように、本例では、親水性官能基を有するアニリンを重合させてポリアニリン膜を成膜し、さらにポリアニリン膜を加熱処理することによって、濡れ性を向上させつつ、親水性もしくは水分散性のポリアニリンを成膜しただけの場合と比較して、より強固で耐久性の向上した膜を実現することができる。

【0124】本例のろう付け部材を熱交換器として、上記実施例1と同様に、カーエアコンとして使用したところ、親水化処理を行わない熱交換器（比較例）よりも水滴飛散を抑制することができた。

【0125】また、本例の熱交換器を設けた温調装置は、良好な温度調整を行いながら、そのときに発生する

水分を飛散させることなく、周辺環境の汚れ、臭い、有害微生物の原因となる有機物などの浄化、分解、無臭化、殺菌を行うことができる。このため、周辺環境をクリーンな状態に保持することができる。

【0126】（上記各実施例1～5におけるポリアニリン膜の接触角と水飛び量との関係）図8は、上記各実施例1～5において熱交換器10の伝熱面に成膜したポリアニリン膜の接触角（フィン接触角、単位：°）と、この熱交換器10に送風を行った時の水飛び量（単位：g）との関係を示す図である。送風量は、3m/s、5m/s、7m/sと変えて行った。

【0127】図8中、黒丸プロットが3m/sの場合、黒三角プロットが5m/sの場合、黒四角プロットが7m/sの場合である。また、図中、フィン接触角が60°を超えているものは、親水化処理を行わないポリアニリン膜（比較例）である。そして、各実施例1～5に対応するフィン接触角の範囲および値は、60°以下の範囲において、図8中に示してある。

【0128】図8からわかるように、各実施例のポリアニリン膜においては、その接触角を60°以下とすることで、水滴飛散を大幅に抑制することができ、脱臭・殺菌機能を維持しつつ水の濡れ性が良いポリアニリン膜を皮膜として有する熱交換器熱を提供することができる。なお、接触角は40°以下となっていればより好ましいと言える。

【0129】（実施例6）本例は上記第3の成膜方法（ポリアニリン膜の成膜後に親水化する）を適用し、さらに基材の表面とポリアニリン膜との間に、ポリアニリン膜の密着性を向上させるための層間膜を介在させた具体例を示すものである。

【0130】本例では、チューブやフィン等の熱交換器10のフィンに用いるアルミニウム含有金属としてのフィン材を基材として用いた。このフィン材の形状は、30mm×70mmの四角形片とした。このフィン材について、上記実施例1と同様に、その表面をアルカリ溶液にて洗浄処理した後、流水にて水洗した。

【0131】次に、層間膜形成のために、リン酸チタン処理を行う。水洗されたフィン材を0.3%硝酸水溶液に30秒間浸し、水洗して酸を除去した後、化成処理により層間膜としてのリン酸チタン皮膜を形成する。

【0132】次に、リン酸チタン皮膜が形成されたフィン材の表面にポリアニリン膜の成膜を行った。上記実施例1と同様に、成膜に用いる溶剤としてNMPを用い、これに可溶性ポリアニリンを常温で限界量になるまで溶解させた。本例では2重量%のポリアニリンを溶解させた。

【0133】この溶液中に上記フィン材を浸漬させた後、液きり、乾燥を実施した。乾燥条件は上記と同様、乾燥温度140℃、乾燥時間15分で行い、十分に乾燥させた。そして、上記実施例1と同様、ポリアニリン膜

10

20

30

40

50

のピンホール検査を行い、ピンホールの無いポリアニリン膜について10%硝酸水溶液を用いた親水化処理を行い、水洗、乾燥を行った。

【0134】得られた本例のフィン材においても、上記実施例1と同様に、ポリアニリンはドープ型となっており、接触角が低下して水濡れ性の向上が実現できたことを確認した。

【0135】さらに、本例のフィン材と同様のフィン材を用いて上記リン酸チタン処理を行わない以外は、本例と同様の手順で、ポリアニリン膜を有するフィン材を形成した。これを「ベアアルミ材」と表すこととし、本例のフィン材は「ベアアルミ／リン酸チタン」と表すこととする。

【0136】そして、これら「ベアアルミ材」および「ベアアルミ／リン酸チタン」についてポリアニリン膜の密着性を評価した。その評価方法を図9に示す。図9(a)に示すように、カッターナイフを用いてポリアニリン膜の下地が露出するようにポリアニリン膜に縦横1mm間隔の平行線を引き、基盤目を形成する。この基盤目は縦横11本の平行線で区画され、ポリアニリン膜は1mm×1mmの大きさで100個の単位Uに分断される。

【0137】そして、図9(b)に示すように、この基盤目部分を覆うようにフィン材20上のポリアニリン膜21の表面に粘着テープ22を十分に密着させる。この粘着テープ22のポリアニリン膜21上への密着領域の大きさは、例えば図9中(b)に数値として示すように20mm×24mm程度とする。

【0138】次に、この粘着テープ22を一気に剥がす。そのとき、テープ22にくっついて一緒に剥がれたポリアニリン膜21の単位Uの個数をカウントする。このカウントされた単位Uの個数が多いほどポリアニリン膜の密着性が悪く、少ないほど密着性が良いことになる。

【0139】図10は、このような評価方法により「ベアアルミ材」および「ベアアルミ／リン酸チタン」についてポリアニリン膜の密着性を評価した結果を示す図である。n数は4にて行った。図10から、層間膜を介在させたフィン材では、層間膜を介在させないフィン材に比べて大幅にポリアニリン膜の密着性が向上できている。

【0140】このように、リン酸チタン処理等の化成処理を施して形成された層間膜をポリアニリン膜と基材との間に介在させることで、ポリアニリン膜は物理的に強固な剥がれにくい膜とすることができる。

【0141】(実施例7) 本例は、上記第1の成膜方法を適用して親水性官能基を有するポリアニリン膜を成膜する際に、不溶化剤を含むものとする事で膜を不溶化し、濡れ性が良く且つより強固なポリアニリン膜を実現するものである。

【0142】本例では、チューブやフィン等の熱交換器10のフィンに用いるアルミニウム含有金属としてのフィン材を基材として用いた。このフィン材の形状は、10mm×10mmの四角形片とした。

【0143】このフィン材について、上記実施例1と同様に、その表面をアルカリ溶液にて洗浄処理した後、流水にて水洗した後、上記実施例6と同様に、リン酸チタン処理を行い、フィン材の表面に層間膜としてのリン酸チタン皮膜を形成する。

【0144】次に、リン酸チタン皮膜が形成されたフィン材の表面にポリアニリン膜の成膜を行った。用いたポリアニリンは、親水性官能基としてのスルホン酸基を有するポリアニリンであり、このポリアニリン自身は水溶性である。

【0145】このスルホン酸基を有するポリアニリンを水に5重量%溶解させた。このポリアニリン溶解液に対して、カルボジイミド基を含む不溶化剤を水に40%溶解させた液を、体積比にして1:1の割合で混合した。

【0146】この混合液に、リン酸チタン処理を行ったフィン材を浸漬し、液きり、乾燥を行った。乾燥条件については、乾燥温度(熱処理温度)が60℃、100℃、140℃、200℃の各温度であり、これら各々の温度について、乾燥時間(熱処理時間)を30分、120分とした。

【0147】上記の各乾燥条件にて成膜したポリアニリン膜を有するフィン材を、72時間水に浸漬させた後、ポリアニリン膜の水への溶解度を評価した。評価方法は、72時間浸漬後のポリアニリン膜の様子を目視にて確認することと、72時間浸漬を行った水の吸光度を測定することにより行った。

【0148】吸光度測定によれば、スルホン酸基が付いているポリアニリン膜が溶解していると470nm付近にピークが確認される。吸光度測定の結果を図11に示す。図11では、乾燥時間すなわち熱処理時間が30分の場合と120分の場合とで、乾燥温度毎の吸光度スペクトルを示している。

【0149】図11からわかるように、乾燥温度が140℃以上の場合、上記の470nm付近のピークがみられず、ポリアニリン膜が溶解していないことが確認された。また、目視でも同様に溶解していないことを確認した。

【0150】このように、本例ではカルボジイミド基を含む不溶化剤を親水性官能基を有するポリアニリン膜に混合させて成膜することにより、膜を不溶化し、濡れ性が良く且つより強固なポリアニリン膜を実現することができる。これは、上述したように、不溶化剤によってポリアニリンが架橋してさらに分子量が大きくなり、高分子化されて溶出されにくくなったためと考えられる。

【0151】また、上記の各乾燥条件にて成膜したポリアニリン膜を有するフィン材のうち、140℃、30分

10

20

30

40

50

の条件で成膜したものと200℃、30分の条件で成膜したものについて、活性酸素発生能の測定を行った。この測定は、フィン材を水に入れ、浸漬時間が1時間、3時間、5時間毎に水を取り出し、この水をESRで測定して過酸化水素(H₂O₂)発生量を調べるものである。

【0152】水とポリアニリンとの反応で活性酸素が発生していれば、ESR測定により過酸化水素が検出される。よって、過酸化水素の発生量が多いほど、活性酸素発生能が高いということになる。

【0153】図12は、この活性酸素発生能の測定結果を示す図である。図12では、基準例として、一般的なポリアニリンをNMPに溶かしてフィン材上に成膜したポリアニリン膜についても同様に活性酸素発生能を測定した結果を並記してある。本例の不溶化剤を含む親水性のポリアニリン膜においても、過酸化水素の発生が確認でき、十分な活性酸素発生能を有することが確認できた。

【0154】また、上記の各乾燥条件にて成膜したポリアニリン膜を有するフィン材のうち、乾燥温度すなわち熱処理温度が140℃のもの20と200℃のものについて、乾燥時間すなわち熱処理時間に対する接触角の変化を上記実施例1と同様の装置にて測定した。

【0155】また、比較例としてスルホン酸基のような親水性官能基を持たないポリアニリンをNMPに溶解させ、これを上記リン酸チタン処理が施されたフィン材の表面に熱処理温度140℃にて成膜したものについても、同様にして接触角を測定した。

【0156】図13は、この接触角の測定結果を示す図である。図13では、各乾燥温度および比較例(図中、30「ポリアニリンのみ」と示す)ごとに、熱処理時間が30、60、120分のときの接触角を示している。

【0157】図13から、「ポリアニリンのみ」すなわち親水性官能基を持たない比較例が、接触角80°強であるのに対し、本例の各乾燥温度にて不溶化されたスルホン酸基を持つポリアニリン膜は、それを下回り、親水化されているすなわち濡れ性が向上していることがわかる。

【0158】さらに、不溶化剤中のカルボジイミド基を持つ化合物において、上記化学式3中のR1、R2に、第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、アンモニウム基、硝酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも一種の親水性官能基を導入すれば、さらに接触角を低下できると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る温調装置の概略構成を示す図である。

【図2】実施例1における接触角の低下による水濡れ性向上効果を示す図である。

【図3】実施例2における接触角の低下による水濡れ性向上効果を示す図である。

【図4】実施例3におけるオゾン処理時間と接触角との関係を示す図である。

【図5】実施例4における接触角の低下による水濡れ性向上効果を示す図である。

【図6】実施例5における加熱処理の処理温度に対するポリアニリン膜の耐久性を吸光度変化として示す図である。

【図7】実施例5における加熱処理の処理温度と接触角との関係を示す図である。

【図8】実施例1～5におけるポリアニリン膜の接触角と水飛び量との関係を示す図である。

【図9】実施例6におけるポリアニリン膜の密着性評価方法を示す図である。

【図10】上記図9に示す評価方法により密着性を評価した結果を示す図である。

【図11】実施例7における吸光度測定の結果を示す図である。

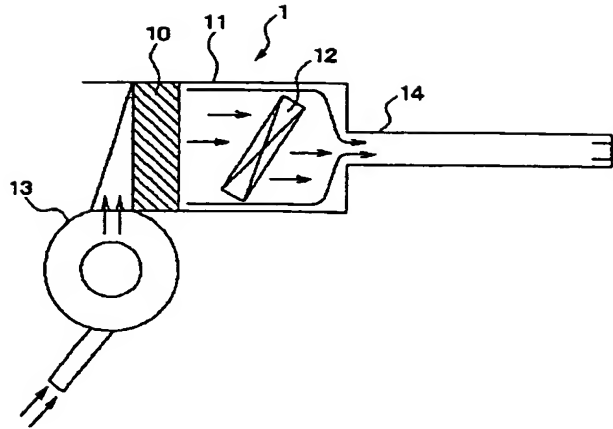
【図12】実施例7における活性酸素発生能の測定結果を示す図である。

【図13】実施例7における接触角の測定結果を示す図である。

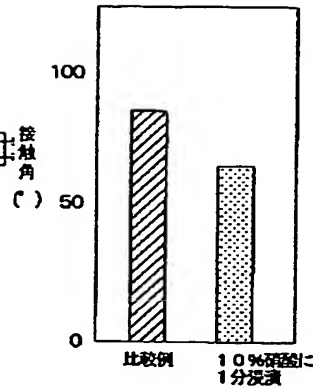
【符号の説明】

1…温調装置、10…熱交換器、11…ケース、12…ヒータ、13…空気吸入装置、14…空気吹き出し口。

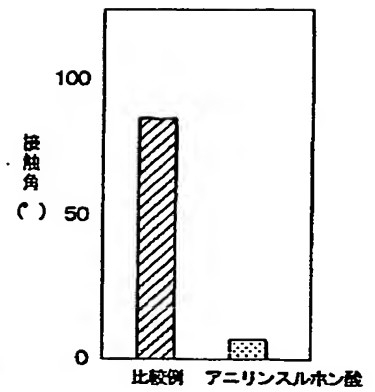
【図1】



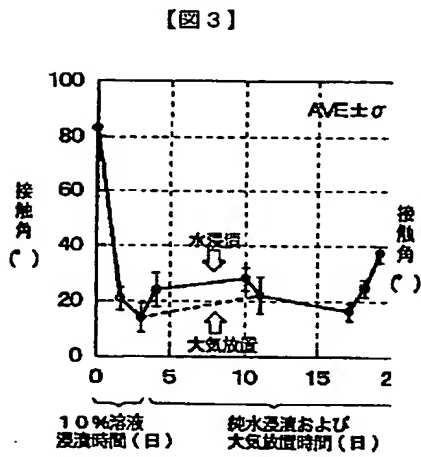
【図2】



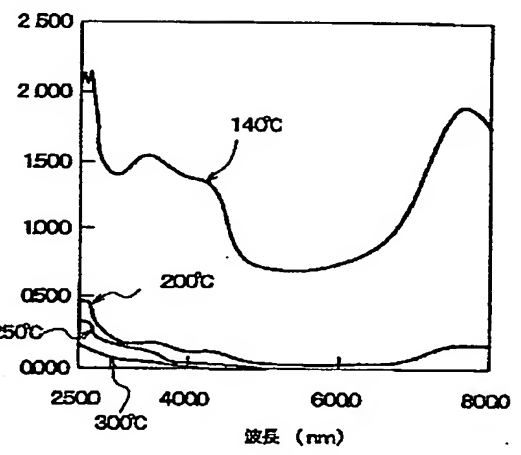
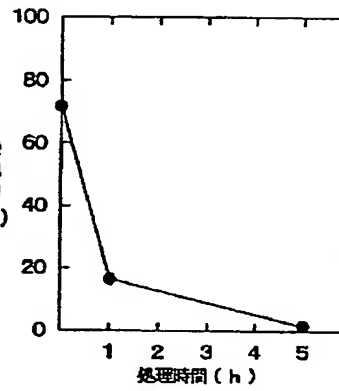
【図5】



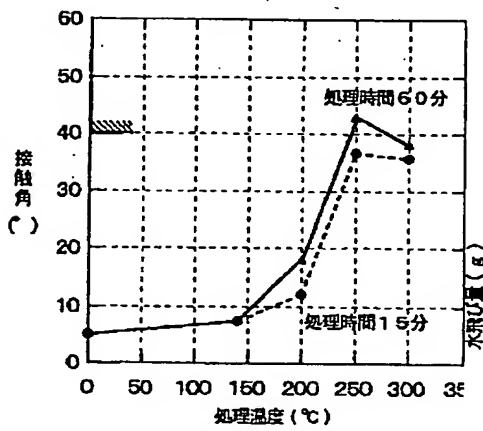
【図6】



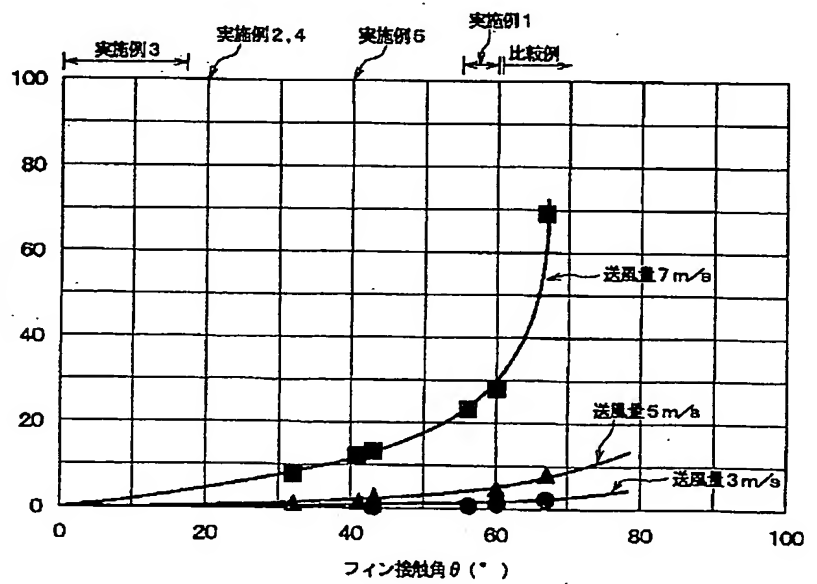
【図4】



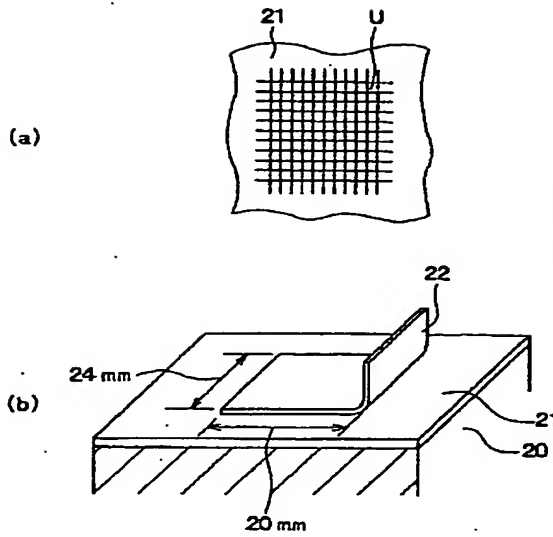
【図7】



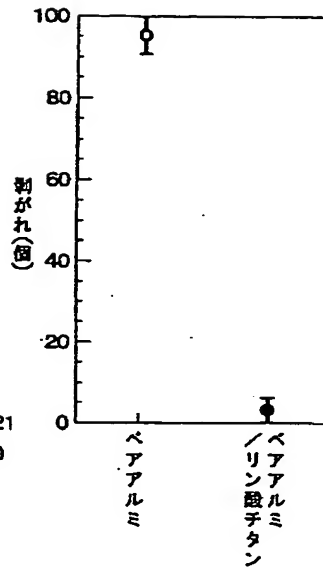
【図8】



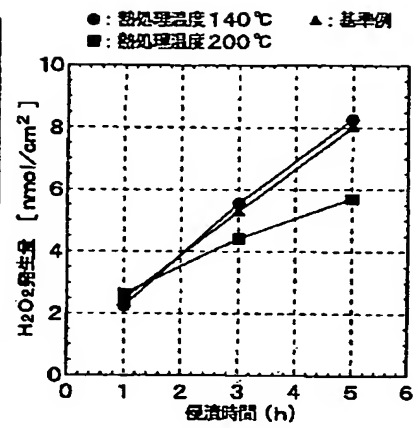
【図 9】



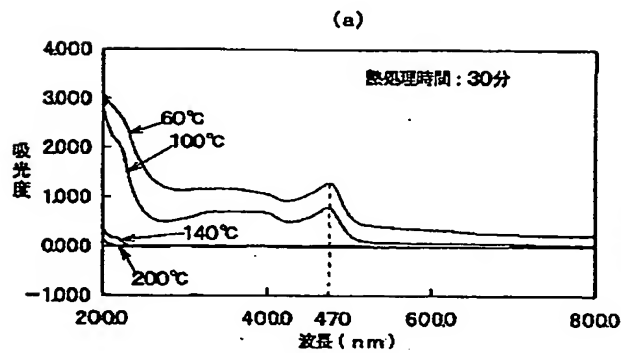
【図 10】



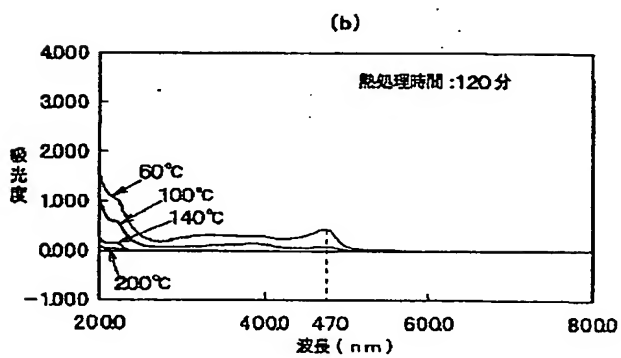
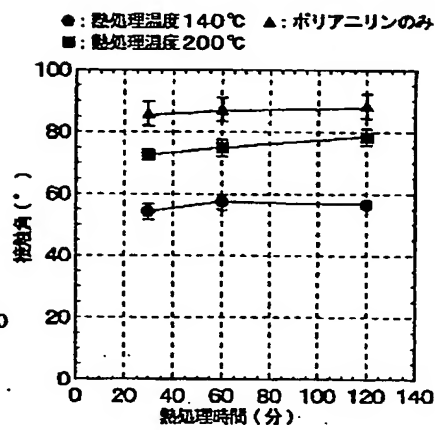
【図 12】



【図 11】



【図 13】



フロントページの続き

(72)発明者 古川 泰至
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(72)発明者 加瀬部 修
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72)発明者 福田 裕章
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
Fターム(参考) 4F100 AB10A AK80B AS00B AT00A
AT00C BA02 BA03 BA07
BA10A BA10B CA30B EJ68C
GB90 JB05 JB05B JC00
JJ01A YY00B